

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-95577

(P2000-95577A)

(43)公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 35/71		C 0 4 B 35/71	4 C 0 8 1
A 6 1 K 6/033		A 6 1 K 6/033	4 C 0 8 9
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	J 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/447		C 0 4 B 35/00	S
35/80		35/80	G
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平10-287275

(22)出願日 平成10年9月24日(1998.9.24)

(71)出願人 000000527

旭光学工業株式会社

東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72)発明者 平出 恒男

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内

(72)発明者 久保田 幸雄

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内

(74)代理人 100091292

弁理士 増田 達哉 (外1名)

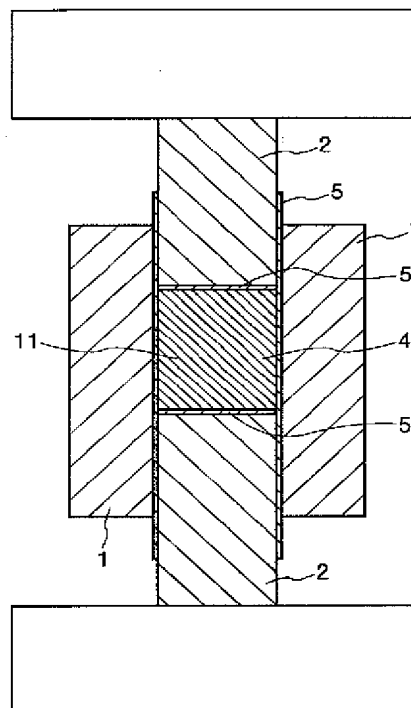
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハイドロキシアパタイト-金属複合体の製造方法およびハイドロキシアパタイト-金属複合体

(57)【要約】

【課題】生体親和性に優れるとともに十分な機械的強度および水中における安全性および安定性を備えるハイドロキシアパタイト-金属複合体の製造方法、およびかかる製造方法により製造されるハイドロキシアパタイト-金属複合体を提供する。

【解決手段】ハイドロキシアパタイトと金属材料とを放電プラズマ焼結法により複合化してなるハイドロキシアパタイト-金属複合体の製造方法において、ハイドロキシアパタイトを予め仮焼結する。該仮焼結は700～1300℃の温度で行われることが好ましく、焼結温度600℃以下で放電プラズマ焼結を行うことがより好ましい。金属材料はチタンまたはチタン系合金が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドロキシアパタイトと金属材料とを放電プラズマ焼結法により複合化してなるハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法において、前記ハイドロキシアパタイトを予め仮焼結することとを特徴とするハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項2】 前記仮焼結は700～1300℃の温度で行われる請求項1に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項3】 前記放電プラズマ焼結は前記仮焼結の温度以下で行われる請求項1または2に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項4】 700～1300℃の温度で仮焼結した前記ハイドロキシアパタイトを用い、焼結温度600℃以下で放電プラズマ焼結を行う請求項1ないし3のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項5】 700～1000℃（1000℃を除く）の温度で仮焼結した前記ハイドロキシアパタイトを用い、焼結温度550℃以下で放電プラズマ焼結を行う請求項4に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項6】 前記仮焼結を常圧付近の雰囲気気下で行う請求項1ないし5のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項7】 前記仮焼結を酸素存在雰囲気気下で行う請求項1ないし6のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項8】 前記ハイドロキシアパタイトと前記金属材料とを含む混合材料からなる請求項1ないし7のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項9】 前記混合材料は前記ハイドロキシアパタイトと前記金属材料との重量比が1/20～1/1である請求項8に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項10】 前記金属材料がチタンまたはチタン系合金である請求項1ないし9のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項11】 前記放電プラズマ焼結後加圧状態を解除して放冷する請求項1ないし10のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載の方法で製造されたことを特徴とするハイドロキシアパタイトー金属複合体。

【請求項13】 生体材料として用いられる請求項12に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明はハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法、とくに強度および生体適合性、安全性に優れたハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法およびその製造方法により製造されるハイドロキシアパタイトー金属複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハイドロキシアパタイトは、骨の無機成分の構造に似ているため優れた生体適合性を有し、人工歯根や骨充填材、歯科用セメント等の生体材料として応用されている。ところが、ハイドロキシアパタイトは機械的強度、靱性等が十分ではなく、ハイドロキシアパタイト単独での使用には限界があった。

【0003】そこで、機械的強度、靱性等を十分に兼ね備える生体材料を得るために、例えば強靱で成形性に優れた金属材料とハイドロキシアパタイトとを焼結法により複合化する方法等が提案されている。

【0004】例えば、放電プラズマ焼結法においては、通常、型材料および被焼結材料の酸化・変質等を抑制するために、真空下または不活性ガス雰囲気下で焼結が行なわれる。

【0005】しかし、金属材料とハイドロキシアパタイトとを真空下または不活性ガス雰囲気下で同時に焼結すると、金属材料とハイドロキシアパタイトとの間で酸化還元反応が生じ、金属材料がハイドロキシアパタイト中の酸素と結合して酸化される一方、ハイドロキシアパタイト中の酸素原子が金属材料に奪われる現象が生じる場合がある。酸素原子を奪われたハイドロキシアパタイトは、その組成および結晶構造等が変化し、崩壊し易く不安定な物質となり、金属材料との良好な複合体を形成することが困難になるという問題があった。

【0006】また、崩壊または分解したハイドロキシアパタイトを含む複合体を水中に浸漬すると、酸化カルシウム等のハイドロキシアパタイトの分解物が溶出し、浸漬液のpH値が上昇するという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生体親和性に優れるとともに十分な機械的強度および水中における安全性および安定性を備えるハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法およびかかる製造方法により製造されるハイドロキシアパタイトー金属複合体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(13)の本発明により達成される。

【0009】(1) ハイドロキシアパタイトと金属材料とを放電プラズマ焼結法により複合化してなるハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法において、前記ハイドロキシアパタイトを予め仮焼結することとを特徴とするハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方

法。

【0010】(2) 前記仮焼結は700～1300℃の温度で行われる上記(1)に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0011】(3) 前記放電プラズマ焼結は前記仮焼結の温度以下で行われる上記(1)または(2)に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0012】(4) 700～1300℃の温度で仮焼結した前記ハイドロキシアパタイトを用い、焼結温度600℃以下で放電プラズマ焼結を行う上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0013】(5) 700～1000℃(1000℃を除く)の温度で仮焼結した前記ハイドロキシアパタイトを用い、焼結温度550℃以下で放電プラズマ焼結を行う上記(4)に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0014】(6) 前記仮焼結を常圧付近の雰囲気下で行う上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0015】(7) 前記仮焼結を酸素存在雰囲気下で行う上記(1)ないし(6)のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0016】(8) 前記ハイドロキシアパタイトと前記金属材料とを含む混合材料からなる上記(1)ないし(7)のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0017】(9) 前記混合材料は前記ハイドロキシアパタイトと前記金属材料との重量比が1/20～1/1である上記(8)に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0018】(10) 前記金属材料がチタンまたはチタン系合金である上記(1)ないし(9)のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0019】(11) 前記放電プラズマ焼結後加圧状態を解除して放冷する上記(1)ないし(10)のいずれかに記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法。

【0020】(12) 上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の方法で製造されたことを特徴とするハイドロキシアパタイトー金属複合体。

【0021】(13) 生体材料として用いられる上記(12)に記載のハイドロキシアパタイトー金属複合体。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法およびその方法により製造されるハイドロキシアパタイトー金属複合体について詳細に説明する。

【0023】本発明のハイドロキシアパタイトー金属複合体(以下、「複合体」という)の製造方法は、ハイドロキシアパタイトと金属材料とを放電プラズマ焼結法により複合化するものであって、前記ハイドロキシアパタイトを予め仮焼結することを特徴とする。

【0024】このような仮焼結を行うことにより、ハイドロキシアパタイトの結晶化度が大きくなり活性が低下するため、放電プラズマ焼結の際、金属材料との反応によるハイドロキシアパタイトの還元的分解を抑制することができる。

【0025】ハイドロキシアパタイトの仮焼結は、700～1300℃の温度で行なわれることが好ましい。仮焼結温度が700℃未満であると、ハイドロキシアパタイトの活性を十分に低下させることができず、焼結時において金属との反応を抑制できない場合があり、一方、1300℃を超えるとハイドロキシアパタイトが熱的に分解したり、粒成長が過剰に進行し金属材料との複合体を良好に形成することが困難になる等のおそれがある。

【0026】上記の効果を得る目的で行なわれるハイドロキシアパタイトの仮焼結は、仮焼結中の圧力については特に限定されないが、常圧付近で行なうことが好ましい。また、焼結雰囲気については、例えば空気中等、酸素存在雰囲気下で行なうことが好ましく、例えば大気炉を用いて仮焼結を行なうことができる。

【0027】本発明の複合体の製造方法に用いられるハイドロキシアパタイトは、粉体状であってもブロック体であってもよいが、粉体の場合、その平均粒径は1～500μm程度であることが好ましく、10～400μm程度がより好ましい。

【0028】また、本発明の製造方法により製造されるハイドロキシアパタイトー金属複合体は、その形状、構造等について特に限定されず、いかなるものであってもよい。例えばハイドロキシアパタイトを主とする層と、金属材料を主とする層とが積層してなる複合体や、ハイドロキシアパタイトと金属材料とを含む混合材料からなる複合体等が挙げられる。

【0029】ハイドロキシアパタイトと金属材料とを含む混合材料を用いる場合、混合材料中のハイドロキシアパタイトと金属材料との重量比が1/20～1/1であることが好ましい。

【0030】上記重量比が1/20より小さい場合、ハイドロキシアパタイトの割合が小さく、複合体の生体親和性が損なわれるおそれがあり、バイオセラミックスとしての特徴が発現されにくくなる場合がある。一方、1/1よりも大きいと金属材料の割合が小さく機械的強度の向上等が十分に達成されない場合がある。

【0031】すなわち、ハイドロキシアパタイトと金属材料との重量比をこの範囲とすることにより、ハイドロキシアパタイトの生体親和性と金属材料のもつ高強度という両者の望ましい特性と機能を顕著に発現する複合体

10

20

30

40

50

を得ることができる。

【0032】金属材料としては特に限定されないが、生体為害性の小さい金属を用いることが好ましく、たとえば、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Mo、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Al、Nd、Sn、Zr等が挙げられ、これらを1種または2種以上を組合わせて用いることができるが、なかでもTi（チタン）またはチタン系合金がより好ましい。チタンは耐食性に優れ、また生体為害性が極めて小さく、水中や体液中で金属イオンが溶出することが殆どないため、生体材料として特に優れている。

【0033】なお、ここでいう「チタン系合金」とは、チタンを主とする合金を意味する。該チタン系合金を構成するチタン以外の金属元素としては特に限定されないが、耐食性に優れ生体に安全であるものが好ましく、例えば、上記のような金属元素が挙げられ、これらを1種または2種以上を組合わせて用いることができる。チタン系合金中のチタン以外の金属元素の含有量は、5～20wt%程度であることが好ましい。

【0034】金属材料は粉体状であってもブロック体であってもよく、粉体の場合、その平均粒径は20～200 μ m程度であることが好ましい。

【0035】混合材料は、仮焼結を行ったハイドロキシアパタイトと金属材料とを乳鉢等を用いて混合し、調製することができる。その他、使用し得る混合機としては、例えばボールミル、ロッドミル、ダブルコートブレンダ、V型混合機等が挙げられる。

【0036】なお、混合材料はハイドロキシアパタイトと金属材料とが均一に混合・分散されたものであってもよく、混合比が連続的または段階的に変化する傾斜材料としてもよい。

【0037】以上のように、仮焼結されたハイドロキシアパタイトは、金属材料とともに放電プラズマ焼結法により焼結され、複合化される。

【0038】放電プラズマ焼結法は、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、火花放電により瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーを熱拡散・電解拡散等へ効果的に応用することで、昇温・保持時間を含め5～20分程度で焼結・複合化を可能とする。

【0039】このような放電プラズマ焼結法によれば、例えば、ハイドロキシアパタイトと金属材料のように、焼結温度および強度が大きく相違し、これまで複合化が困難とされていた複合体を短時間でかつ高品位に製造することができる。

【0040】また、通常困難とされる多孔質焼結を容易に行うことができ、生体材料として適した複合体を製造することができる。

【0041】図1は、本発明の製造方法に用いられる放電プラズマ焼結装置の主要部を示す縦断面図である。

【0042】成形ダイ1は材料装入部11を有する筒形

状であって、両端に摺動可能に嵌合される1対の成形パンチ2が配置されている。

【0043】成形ダイ1および成形パンチ2の構成材料としては、例えば超硬金属、超硬合金、炭素系材料（黒鉛、ガラス状カーボン等）等の導電性材料が用いられる。このような成形ダイ1に図1に示すように、ハイドロキシアパタイトと金属材料とを含む混合材料4が充填される。

【0044】成形ダイ1の内周面および成形パンチ2の押圧面はいずれもカーボンシート5で被覆されている。これにより成形パンチ2を成形ダイ1の内周に食いつくことなく円滑に摺動させることができる。また、混合材料4中の成分が成形ダイ1あるいは成形パンチ2に含まれるカーボンと反応する場合があるため、カーボンシート5を介在させることにより、前記成分が内壁面に固着すること等を防止することができる。

【0045】図2は、本発明の製造方法に用いられる放電プラズマ焼結装置の主要部の他の一例を示す縦断面図である。

【0046】この場合、成形ダイ1の材料装入部11にハイドロキシアパタイト4aとチタンまたはチタン系合金からなる金属材料4bとが同心円状に充填されている。また、ハイドロキシアパタイト4a、金属材料4bを成形パンチ2a、2bにより個々に押圧するよう構成されている。

【0047】このようにハイドロキシアパタイト4aと金属材料4bとが同心円状になるよう充填し焼結する場合、加圧方向と直交する方向（径方向）における温度および圧力分布に関し均等にすることができ、強度に優れた複合体を作製することが可能となる。

【0048】放電プラズマ焼結は、成形ダイ1に所定量の上記混合材料4を装入して成形パンチ2で挟み、図3に示すような放電プラズマ焼結装置70にセットして行う。

【0049】放電プラズマ焼結装置70は、真空チャンバー76と、上下一対の加圧ラム74、75と、パルス電圧を発生させる焼結用電源72と、加圧ラム74、75を昇降駆動する油圧式の加圧駆動機構73と、これらを制御する制御部71とを有している。

【0050】上述した混合材料4を装入した成形ダイ1は、真空チャンバー76内の加圧ラム74、75間にセットされる。

【0051】真空チャンバー76内は、真空ポンプ77により脱気され、真空状態（減圧状態）とされる。放電プラズマ焼結は、空気中の酸素、窒素、水等が混合材料4に含まれる反応性の高い成分等と反応し、複合体に好ましくない影響を及ぼすおそれがあるため、予め真空チャンバー76内を真空状態（減圧状態）または不活性ガス雰囲気中で焼結を行うことが好ましい。

【0052】制御部71は、成形ダイ1に設置された図

示しない温度センサー（熱電対）により検出される材料温度が予め設定された昇温曲線に一致するように焼結用電源72の出力を制御する。また、制御部71は、加圧駆動機構73および真空ポンプ77の駆動を制御する。

【0053】上下一対の成形パンチ2は、各々加圧ラム74および75に固定されており、加圧ラム74、75内に設けられた給電端子（図示せず）により焼結用電源72と電気的に接続されている。

【0054】加圧駆動機構73の作動により、加圧ラム74、75を互いに接近する方向に移動し、これらに固

定された成形パンチ2で混合材料4を圧縮する。
【0055】圧縮時の加圧力は特に限定されないが、100～600kgf/cm²程度が好ましく、200～500kgf/cm²程度がより好ましい。加圧力が小さ過ぎると、焼結体の緻密性および強度が不十分となるおそれがある。また焼結時間が長くなる等、製造効率が低下する。一方、加圧力が大きすぎると成形ダイ1の耐圧性等が問題となる。

【0056】混合材料4を圧縮し、成形パンチ2を通してパルス電圧を印可しパルス電流を通電して焼結を行

う。
【0057】印加するパルス電圧の条件は特に限定されず、例えば、パルス比（非通電時間：通電時間）が1：1～12：1程度、電圧1～10V程度とすることができる。

【0058】放電プラズマ焼結における焼結温度は、金属材料の種類および存在量等により適宜設定されるが、ハイドロキシアパタイトの仮焼結の温度以下で行われることが好ましい。焼結温度が仮焼結温度を超えると、ハイドロキシアパタイトと金属材料との間で酸化還元反応が起

こり、ハイドロキシアパタイトは金属材料により分子中の酸素を奪われて還元分解してしまうおそれがある。この結果、複合体中に酸化カルシウムやホスフィン等のハイドロキシアパタイトの分解生成物が含まれ、このような複合体が水や体液等に接触すると、人体に有害なこれらの分解生成物が水や体液等に溶出したり、pH値が大きく上昇する等の問題がある。

【0059】放電プラズマ焼結における焼結温度は、ハイドロキシアパタイトの仮焼結を700～1300℃で行なった場合、600℃以下とすることが好ましく、仮焼結温度が700～1000℃（1000℃を除く）である場合には、550℃以下とすることがさらに好ましい。

【0060】このように仮焼結温度と放電プラズマ焼結における焼結温度とをこのような関係とすることにより、上記の問題、すなわちハイドロキシアパタイトの分解およびハイドロキシアパタイトの分解物による水や体液等のpH値の上昇を防止することができる。

【0061】さらに、本発明の製造方法によれば、ハイドロキシアパタイトー金属複合体を600℃以下の低温

焼結により製造することができるため、焼結過程で生じるハイドロキシアパタイトの熱的分解を効果的に抑制することができる。

【0062】上述した焼結温度での保持時間は、2～30分程度が好ましく、5～15分程度がより好ましい。この範囲の焼結時間とすることにより、焼結材料の過焼結等を防止し、強度に優れた複合体とすることができる。

【0063】焼結温度で所定時間保持した後、除冷し、成形ダイ1から焼結体（複合体）を取出す。

【0064】除冷の際、加圧状態を解除して焼結体を放冷することが好ましい。加圧状態を維持しながら成形パンチ等を介して焼結体を水冷する通常の方法では、ハイドロキシアパタイトと金属材料との組み合わせのように、熱膨張係数の差が大きい材料からなる複合体においては、熱応力によるクラックや欠けが発生するおそれがある。したがって、本発明では加圧状態を解除して放冷することが好ましい。

【0065】以上のようにして製造された本発明のハイドロキシアパタイトー金属複合体は生体材料として用いられることが好ましい。

【0066】本発明の複合体は、生体親和性に優れたハイドロキシアパタイトと、強度、靱性および加工性に優れた金属材料とを複合化させたものであって、両者の優れた特性が発現される。

【0067】とくに金属材料として生体為害性の極めて小さいチタンまたはチタン系合金を用いた複合体は、生体適合性とともに衝撃強度、靱性を十分に備え、また体液中においても安定で有害物質が溶出せず、生体内で安全に機能させることができる。

【0068】本発明の複合体が適用され得る生体材料としては、例えば、人工骨、人工歯根、人工関節、骨補填材等が挙げられる。

【0069】以上、本発明のハイドロキシアパタイトー金属複合体の製造方法およびその方法により製造されたハイドロキシアパタイトー金属複合体について図を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、複合体には他の成分、例えばハイドロキシアパタイト以外のセラミックス材料等が含まれていてもよい。

【0070】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0071】1. ハイドロキシアパタイトー金属複合体の作製（実施例1）

【0072】大気炉を用いて1200℃で仮焼結した球状ハイドロキシアパタイト粉体（平均粒径：80μm）0.7gと、金属材料としてチタン粉体（平均粒径：25μm）2.8gとを混合し、混合材料4（HAp/Ti比＝1/4）を調製した。

【0073】この混合材料4を、図1に示すように成形ダイ1に装入し、その上下に一對の導電性カーボンからなる成形パンチ2で挟むように配設した。なお、成形ダイ1の内周面および成形パンチ2の押圧面はカーボンシート5で被覆した。

【0074】次に、成形ダイ1および成形パンチ2を図3に示すような放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業（株）製SPS-510L）にセットし、真空中にて上*

*下から350kgf/cm²で加圧し、パルス電圧（パルス条件-12:2）を印可して圧縮通電系を加熱し、焼結温度550℃、保持時間10分で焼結した。

【0075】その後、加圧状態を解除し焼結体を室温下で放冷した。混合材料の組成、各材料の粒径、焼結条件等を表1に示す。

【0076】

【表1】

表 1

	材料重量[g]		HAp/Ti 重量比	粒径[μm]		仮焼結温度 [℃]	焼結温度 [℃]	加圧力 [kgf/cm ²]	保持時間 [分]
	HAp ¹⁾	Ti		HAp	Ti				
実施例1	0.70	2.80	1/4	80	25	1200	550	350	10
実施例2	0.70	2.80	1/4	80	25	1100	550	350	10
実施例3	0.70	2.80	1/4	80	90	1000	550	350	10
実施例4	0.70	2.80	1/4	80	25	900	550	350	10
実施例5	0.70	2.80	1/4	80	25	1200	600	350	10
実施例6	0.70	2.80	1/4	80	90	1100	600	350	10
実施例7	0.70	2.80	1/4	80	25	1050	600	350	10
実施例8	0.15	3.00	1/20	80	25	1300	600	350	10
実施例9	1.25	1.25	1/1	80	90	700	550	350	10
実施例10	1.25	1.25	1/1	150	25	1200	550	400	10
実施例11	1.00	2.00	1/2	400	90	1100	550	350	10
比較例1	0.70	2.80	1/4	80	25	仮焼結せず	550	350	10
比較例2	0.70	2.80	1/4	80	90	仮焼結せず	950	350	10
比較例3	0.90	2.10	3/7	10	25	仮焼結せず	900	350	10

1): HAp...ハイドロキシアパタイト

【0077】（実施例2）ハイドロキシアパタイトの仮焼結温度を1100℃とした以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0078】（実施例3）ハイドロキシアパタイトの仮焼結温度を1000℃とし、チタンの平均粒径を変えた以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0079】（実施例4）ハイドロキシアパタイトの仮焼結温度を900℃とした以外は実施例1と同様にして※50

※複合体を作製した。

【0080】（実施例5）放電プラズマ焼結の焼結温度を600℃とした以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0081】（実施例6）放電プラズマ焼結の焼結温度を600℃とし、チタンの平均粒径を変えた以外は実施例2と同様にして複合体を作製した。

【0082】（実施例7）仮焼結温度を1050℃と

し、チタンの平均粒径を変えた以外は実施例6と同様にして複合体を作製した。

【0083】(実施例8) 混合材料の組成を変え、仮焼結の温度を1300℃とした以外は実施例5と同様にして複合体を作製した。

【0084】(実施例9) 混合材料の組成を変え、仮焼結の温度を700℃とした以外は実施例3と同様にして複合体を作製した。

【0085】(実施例10) 混合材料の組成、ハイドロキシアパタイトの粒径および焼結時の加圧力を変えた以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0086】(実施例11) 混合材料の組成、ハイドロキシアパタイト、チタン粉末の粒径および焼結温度を変えた以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0087】(比較例1) 仮焼結を行わないハイドロキシアパタイトを用いた以外、実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0088】(比較例2) 仮焼結を行わないハイドロキシアパタイトを用い、チタン粉末の粒径、焼結温度を変えた以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0089】(比較例3) 仮焼結を行わないハイドロキ*

表 2

	浸漬液中 カルシウム濃度 [ppm] ²⁾	浸漬液 pH	崩壊現象
実施例 1	0.47	7.2	無
実施例 2	0.45	7.3	無
実施例 3	0.48	7.3	無
実施例 4	0.68	7.4	無
実施例 5	0.90	7.1	無
実施例 6	0.85	7.5	無
実施例 7	0.69	7.6	無
実施例 8	0.42	7.1	無
実施例 9	0.90	7.6	無
実施例 10	0.47	7.2	無
実施例 11	0.45	7.3	無
比較例 1	35.10	11.6	有
比較例 2	39.00	12.1	有
比較例 3	37.50	12.0	有

2) : 5 倍希釈液中の濃度

【0095】表2の結果から、実施例で作製された各複合体はいずれもハイドロキシアパタイトとチタンとが均質に複合化されており、かかる複合体を3日間純水に浸漬しても浸漬液のpH値の上昇や複合体の崩壊現象はみられなかった。また、浸漬液中(5倍希釈液)からは、カルシウムは殆ど検出されなかった。

【0096】一方、各比較例で作製された複合体は、ハイドロキシアパタイトの仮焼結を行わなかったため、放電プラズマ焼結中にハイドロキシアパタイトとチタンとが反応し、ハイドロキシアパタイトが分解した。このた※50

* シアパタイトを用い、混合材料の組成、ハイドロキシアパタイトの粒径および焼結温度を変えた以外は実施例1と同様にして複合体を作製した。

【0090】2. 複合体の品質評価

実施例1～11および比較例1～3で作製した複合体を成形用型から取出した後カーボンシートを除去し、さらに複合体表面のカーボンシートとの接触面をグラインダーで除去した。

【0091】この状態で、複合体重量の約20倍量の純水中に室温下で3日間浸漬した後、浸漬液のpH値をペーハーメーターで測定した。

【0092】また、複合体を浸漬後、この浸漬液を純水で5倍に希釈し、該希釈液中に含まれるカルシウムの含有量を測定した。測定は高周波プラズマ発光分析装置を用いて行った。

【0093】さらに、3日間浸漬した後の複合体の状態を目視で観察し、崩壊現象の有無を確認した。これらの結果を表2に示す。

【0094】

【表2】

※め、複合体を3日間純水に浸漬した場合、浸漬液中(希釈液中)から高濃度のカルシウムが検出された。

【0097】また、酸化カルシウムやホスフィン等のハイドロキシアパタイトの分解生成物が浸漬液に溶出し、浸漬液のpH値が著しく上昇した。さらに、分解生成物の溶出によりアルカリ性化した浸漬液は、ハイドロキシアパタイトの分解をさらに加速させることとなり、複合体は浸漬液中で崩壊してしまった。

【0098】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のハイドロキ

13

シアパタイト-金属複合体の製造方法によれば、簡易な方法で異種材料同士が良好に複合化した複合体を製造することができる。

【0099】さらに、ハイドロキシアパタイトを仮焼結することにより、放電プラズマ焼結中のハイドロキシアパタイトの分解を抑制することができる。このため、本発明の方法で製造された複合体は、水中等で有害な分解生成物を溶出したり複合体自身が崩壊することがなく、水中における安全性および安定性に優れている。

【0100】また、本発明の複合体は、ハイドロキシア

パタイトと金属材料の両方の特性を備えており、生体親和性を備え、かつ強度および靱性に優れたものである。

【0101】したがって、このような特性を活かし、例えば頸椎や腰椎において椎間板を切除した場合に用いられる骨補填材、人工歯根、人工骨、人工関節等の生体材料として広く応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の放電プラズマ焼結装置の要部の状態を示す縦断面図である。

【図2】本発明の放電プラズマ焼結装置の要部の他の状

14

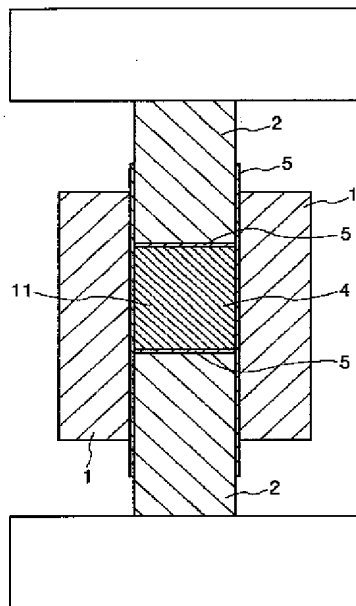
態を示す縦断面図である。

【図3】本発明の放電プラズマ焼結装置の構成例を示す概略図である。

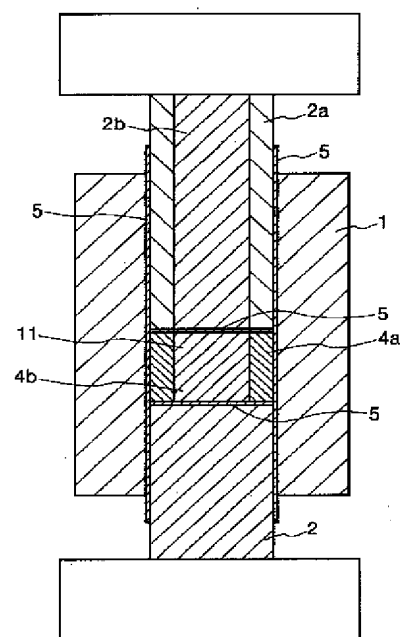
【符号の説明】

1	成形ダイ
11	材料装入部
2	成形パンチ
2a、2b	成形パンチ
4	混合材料
4a	ハイドロキシアパタイト材料
4b	チタン材料
5	カーボンシート
70	放電プラズマ焼結装置
71	制御部
72	焼結用電源
73	加圧駆動機構
74、75	加圧ラム
76	真空チャンバー
77	真空ポンプ

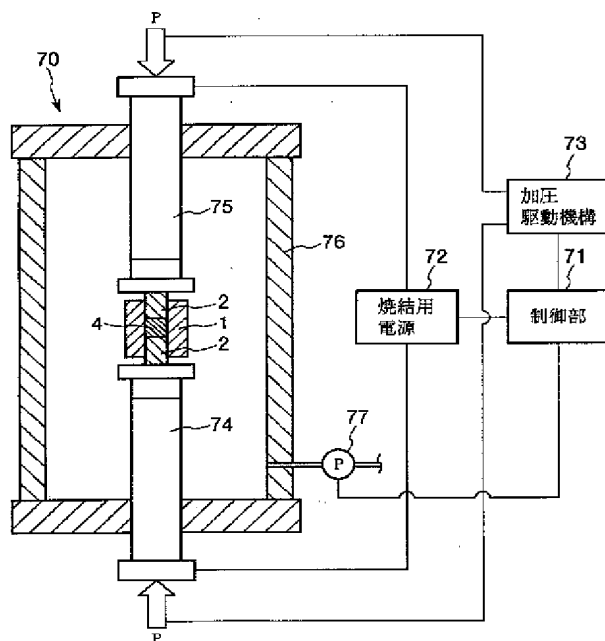
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 正太郎
東京都板橋区前野町 2丁目36番9号 旭光
学工業株式会社内

Fターム(参考) 4C081 AB03 AB04 AB05 AB06 BA13
BA15 BB08 CF031 CG02
CG03 DA01 DC03 EA04 EA15
4C089 AA06 BA03 BA16 BB01 BB07
CA04 CA05 CA10
4G030 AA08 AA41 BA20 BA32 GA08

DERWENT-ACC-NO: 2000-312959**DERWENT-WEEK:** 200027*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Manufacture of hydroxy apatite metal composite, involves subjecting hydroxy apatite to temporary sintering**INVENTOR:** HIRAIDE T; KUBOTA Y ; MIYAKE S**PATENT-ASSIGNEE:** ASAHI OPTICAL CO LTD[ASAO]**PRIORITY-DATA:** 1998JP-287275 (September 24, 1998)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2000095577 A	April 4, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000095577A	N/A	1998JP- 287275	September 24, 1998

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	A61L27/00 20060101
CIPS	A61K6/033 20060101
CIPS	C04B35/447 20060101
CIPS	C04B35/71 20060101
CIPS	C04B35/80 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2000095577 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The hydroxy apatite is subjected to temporary sintering.

USE - For manufacturing hydroxy apatite metal composite used as biomaterial such as bone supplementation material in intervertebral disc in cervical or lumber vertebrae, dental implant, artificial bone and artificial joint.

ADVANTAGE - Degradation of hydroxy apatite in discharge plasma sintering can be suppressed.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: MANUFACTURE HYDROXY APATITE METAL
COMPOSITE SUBJECT TEMPORARY SINTER

DERWENT-CLASS: D21 D22 E33 L02 P34

CPI-CODES: D08-A03; E31-K07; L02-A04; L02-G03A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2000-094349

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2000-235329